

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-345989

(43)公開日 平成11年(1999)12月14日

(51)Int.Cl.⁶
H 0 1 L 31/04

識別記号

F I
H 0 1 L 31/04

E
S

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平10-149746
(22)出願日 平成10年(1998) 5 月29日

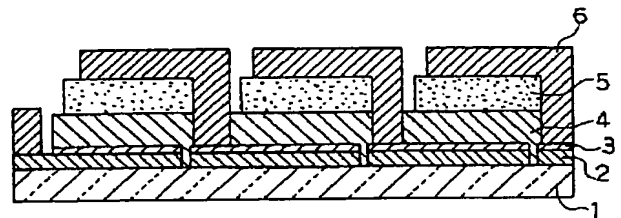
(71)出願人 592199320
松下電池工業株式会社
大阪府守口市松下町1番1号
(72)発明者 熊澤 誠二
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
(72)発明者 花房 彰
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
(72)発明者 室園 幹夫
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
(74)代理人 弁理士 石井 和郎

(54)【発明の名称】 太陽電池の製造方法

(57)【要約】

【課題】 CdS/CdTe太陽電池の製造方法において、同一基板上で直列接続したサブモジュールを形成する過程で、CdTe膜のパターニングを改良して、CdTe膜のスクライプ端面のバリの発生を抑制し、太陽電池の変換効率と歩留まりを高める。また、透明導電膜へのダメージを抑止して、直列抵抗の増大を阻止し、太陽電池の出力特性を高める。

【解決手段】 CdTe膜上に所定のパターンのマスクを施し、これに砥粒を噴射することにより、マスクされていない部分のCdTe膜を選択的に除去することによりCdTe膜のパターニングを行う。



- 1 ガラス基板
- 2 透明導電膜
- 3 CdS膜
- 4 CdTe膜
- 5 カーボン膜
- 6 銀・インジウム電極

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透光性絶縁基板上に透明導電膜、硫化カドミウム膜およびテルル化カドミウム膜を順次形成する工程、前記テルル化カドミウム膜上に所定のパターンの開口部を有するマスクを形成する工程、および前記マスク面に砥粒を噴射することにより、前記開口部に露出している前記テルル化カドミウム膜を除去してその下地の部分の硫化カドミウム膜の表面を露出させる工程を有することを特徴とする太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、CdS/CdTe太陽電池の製造方法、特にテルル化カドミウム膜のパターニング方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】太陽電池を家庭用電力用途等に用いる場合、所望の動作電圧を得るために、大面積の基板上に形成した太陽電池の構成膜を任意の数の単セルに分割形成し、これらを直列接続する手法がとられている。このようにして得られた直列接続の太陽電池をサブモジュールと呼ぶ。CdS/CdTe太陽電池のサブモジュールの単セル群は、ガラス基板などの透光性絶縁基板上に単セル毎に分離されたパターンで形成された透明導電膜（マイナス側電極）、硫化カドミウム（以下、CdSと記す）の膜、単セル単位に分離されたパターンで形成されたテルル化カドミウム（以下、CdTeと記す）の膜、および単セル毎にCdTe膜上に形成されたカーボン膜などからなるプラス側電極が積層されて構成されている。こうして形成された同一基板の各セルのプラス側電極と隣り合うセルのマイナス側電極とを銀あるいは銀インジウムなどからなる直列接続用電極で電気的に導通させることにより、直列に接続されたサブモジュールが構成される。この際、CdTe膜を単セル単位に分離するために除去された部分は発電に寄与しないため、サブモジュールの発電効率を向上させるためには、この無発電部分の面積を可能なかぎり小さくする必要がある。

【0003】このようにCdTe膜の一部を所定のパターンで除去して単セル単位のCdTe膜に分離することをCdTe膜のパターニングという。CdTe膜のパターニング法としては、リフトオフ法、メカニカルスクライブ法、レーザスクライブ法等がある。リフトオフ法は、CdS膜上にカーボン膜などの耐熱性の膜を所定のパターンで形成した後に、耐熱性の膜が形成されていない部分のみにCdTe膜を形成し、その後、前記耐熱性の膜を除去する方法である。この方法は、低コストで高効率な太陽電池を作製するために簡便な方法ではあるが、耐熱性の膜を確実に除去することができないという問題がある。メカニカルスクライブ法は、CdTe膜よりも硬度が高い金属等の治具により、所定のパターンにCdTe膜を削り取る方法である。しかし、この方法

は、CdTe膜の端面にバリが発生するため信頼性が乏しく、これを向上させるためには無発電部の面積を大きく確保しなければならない。また、CdTe膜をスクライブする際に、CdS膜も部分的に除去されるので、下地の透明導電膜と治具が頻繁に接触することになり、透明導電膜の硬度が極めて高いため治具が摩耗しやすい。そのため、同一の治具で長期間の安定した幅のスクライブが困難である。

【0004】レーザスクライブ法は、ドライプロセスであり、また20～400μm幅の微細加工が精度良く簡便に行なえるという特長を持っている。これについては、A.D. Compaan らによってThe Conference Record of the 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (1996) P769-772などで技術開示されている。しかし、この方法では、一般的に半導体膜を下地の透明導電膜に全く熱的ダメージを与えずに除去することが困難である。また、レーザビームが照射されている箇所を精密に且つ高速で移動させる必要があり、装置のインシヤルコストが高いという問題がある。さらに、ランプ等の光学部品の消耗が激しいため、ランニングコストが高いという問題もある。上記のように、従来のCdTe膜パターニング方法はいずれも、低コストで高効率のCdS/CdTe太陽電池を作製するうえで問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の従来のパターニング方法の問題点を解決するため、新規な手法により、低コストで且つ高精度でCdTe膜をパターニングすることを可能にし、低コストで高性能なCdS/CdTe太陽電池を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、透光性絶縁基板上に透明導電膜、CdS膜およびCdTe膜を順次形成する太陽電池の製造方法において、前記CdTe膜上にCdTe膜を除去しようとする箇所に開口部があるようにマスクを形成し、これに砥粒を噴射することにより、前記マスクの開口部に露出している部分のCdTe膜を除去し、その部分の下地のCdS膜の表面を露出させた後、前記マスクを除去することにより、CdTe膜をパターニングするものである。これにより、下地の透明導電膜にダメージを与えることなく、無発電部分の面積を最小限にとどめた状態で、CdTe膜の一部を選択的に精度良く、且つ高速で除去することができる。このような良好なCdTe膜パターニングにより基板上に単セル群を形成し、これらを直列に接続することにより、直列抵抗が低く、且つ低コストで高性能の太陽電池を作製することができる。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を、その優れた作用効果と共に以下に述べる。第一には、前記CdTe膜上に所定のパターンのメタルマスクあるいは耐ブラ

(3)

3
スト用のレジスト等のマスクを施すことにより、マスクをされていない部分のCdTe膜のみを、砥粒の噴射により確実に除去できる効果がある。これにより、パターンニングされたCdTe膜の端面の加工精度が良く、微細な加工が可能なので発電面積を増大でき、太陽電池の変換効率が向上する。ちなみに、非晶質シリコン太陽電池では、マスクを施さずに、任意のパターンで選択的に砥粒を噴射して薄膜を加工する方法（例えば、特開昭61-183975号公報）が提案されている。これに較べ本発明では、マスクを施すので、加工精度が高い上、広範囲に砥粒を噴射して加工でき、加工速度が速く且つ装置に精密さが要求されないで、低コストな加工が可能となる。本発明に用いるマスクとしては、砥粒の噴射による変形や変質を生じないで、且つ、CdTe膜との密着性と剥離性が良いマスクが好ましい。代表的なものとしては、メタルマスク、例えば所定のパターンに加工したステンレス鋼SUS430などの金属薄板を磁石などによりCdTe膜上に固定してマスクする方法、レジスト膜によるマスク、例えばウレタンアクリレートを主成分とするペーストをCdTe膜上に所定のパターンで印刷し、これをUV硬化させたレジスト膜でマスクする方法など、が挙げられる。

【0008】第二には、ガラス等の透光性絶縁基板上に透明導電膜とCdS膜およびCdTe膜を順次形成して構成するCdS/CdTe太陽電池の特有の性質に着目した点にある。即ち、CdTe膜は数 μm 程度の粒径を持つ多結晶膜であり、粒子間の機械的強度が弱い。一方、CdS膜はCdTe膜と比較して粒子間の機械的強度が非常に強く、膜の硬度が高い。本発明はこれらの点に着目し、さらに、吹き付けられた砥粒の持つ運動エネルギーを比較的小さくすることによって、容易にCdTe膜のみを除去することが可能であり、特にモース硬度3程度の比較的柔らかい砥粒を用いて運動エネルギーを適度に下げることによって、CdS膜にダメージを与えずに、選択的にCdTe膜のみを除去できることを見出したことに基づくものである。モース硬度3程度の砥粒としては、炭酸カルシウム、黄銅、銅、雲母、アルミニウム、銀、ガラスビーズなどがあり、本発明の実施に当たってはこれらの中から砥粒を選択するのが好ましい。この方法により、CdTe膜をパターンニングすることにより、下地の透明導電膜はCdS膜によって保護されているためダメージを受けることがないので、砥粒を噴射する前の低い抵抗値を維持することができる。また、CdTe膜を除去する幅は通常200 μm 程度であり、砥粒としては、その3分の1程度以下の平均粒径を持つものを用いるのが良く、特に、平均粒径10~25 μm のものが好ましい。これにより、より効果的にCdTe膜の端面のバリの発生をなくし、無発電部の面積をより小さく抑えることができる。ちなみに、非晶質シリコン太陽電池の場合には、砥粒を噴射して半導体膜と透明導電

4
膜とを同時に除去してパターンニングする方法が提案されている（例えば、特開平9-260704号公報）。この場合には、シリコン原子同志の結合力と非晶質シリコン膜と下地の透明導電膜との密着強度、さらには透明導電膜の多結晶粒子間強度および膜の硬度に大きな差が無いため、本発明のCdS/CdTe太陽電池の場合のように透明導電膜上の半導体膜のみを選択的に除去することは不可能である。

【0009】本発明の効果として、さらに次の2点が挙げられる。第1は、生産コストが低い点である。膜を除去した後の砥粒は、除去されたCdTe微粉や破砕されて小さくなった砥粒を分級して除外した後、適切な粒度の砥粒をリサイクルして使用できるため、ランニングコストが低く抑えられる。また、レーザ装置のような高価な精密装置を必要とせず、基板の搬送と砥粒噴射の装置のみで製造できるので、製造コストを低減できる。第2は、大面積基板のパターンニングの高速化が、比較的容易に可能なことである。基板にマスクを施しているため、基板全体または広範囲な部分に砥粒を吹きつけることにより、同時に複数箇所の膜除去が可能となるため、基板1枚当たりの処理時間が短くて済む。これらのことにより、低コストな太陽電池の作製が可能となる。

【0010】本発明による太陽電池は、上記のように透光性基板上に所定のパターンで形成された透明導電膜とCdS膜およびCdTe膜を順次形成し、所定のパターンにCdTe膜をマスクして、これに砥粒を噴射することによりCdTe膜の選択的除去を行い、マスクを除去してCdTe膜をパターンニングした後、例えばCdTe側の電極としてカーボン電極を形成し、カーボン電極とCdS膜を銀-インジウム電極で直列接続する方法により製造できる。この太陽電池は、透明導電膜のダメージが無いために直列抵抗が低い。さらに、CdTe膜の端面にバリが無いため、同じ面積の基板でも他の手法と比較して発電面積を大きくすることができるため、変換効率が非常に高い。さらに、この太陽電池は、低コストな装置で高速なCdTe膜のパターンニング処理が可能であるため、低コストで製造できる。

【0011】

【実施例】以下に、本発明を具体的な実施例を挙げてより詳細に説明する。

【0012】《実施例1》図1は本発明の実施例の太陽電池の模式断面構造を示す。図1において、ガラス基板1上に所定のパターンに分割された透明導電膜2、CdS膜3が順次形成されている。その上に形成されたCdTe膜4の一部を砥粒の噴射により除去した後、CdTe膜側の電極であるカーボン膜5を形成し、カーボン膜5と隣のセルの透明導電膜2とを銀電極6で接続することにより、太陽電池が構成されている。次に、この太陽電池の作製方法を具体的に説明する。図2(a)に示す硼珪酸ガラス製のガラス基板1の表面にスパッタ法によ

(4)

5

り 3000 オングストロームの厚さの酸化インジウム錫 (ITO) 膜の透明導電膜 2 を形成した。次に、n 型半導体として、ジエチルジチオカルバミン酸カドミウムを透明導電膜 2 上で熱分解させる方法により 800 オングストロームの厚さの CdS 膜 3 を形成した。

【0013】次いで、透明導電膜 2 および CdS 膜 3 に波長 1064 nm の YAG レーザでレーザービームを照射して、図 2 (b) に示すように 2a、2b、2c・・・と 3a、3b、3c・・・に分割し、これを CdTe 製膜用基板とした。次に、図 2 (c) のように、CdTe 製膜用基板上に、厚さ 5 μm 程度の CdTe 膜 4 を近接昇華法により形成した。近接昇華法による製膜条件は、次のとおりである。まず、CdTe 粉をプロピレングリコールに添加して調製したペーストを耐熱性のプレート上に印刷し、乾燥してソース基板を作製した。このソース基板と、上の CdTe 製膜用基板とを近接して対向させ、後者の基板温度を 600℃、ソース基板の温度をそれより 30℃高い温度とし、窒素ガス雰囲気中で 5 分間製膜を行った。その後、CdTe 膜 4 上に塩化カドミウムのメタノール飽和溶液をコートし、メタノールを蒸発させた後、400℃で 30 分間熱処理し、CdTe のグレインを成長させた。次いで、CdTe 膜 4 上に、図 2 (d) に示すように一部開口部を有する 7a、7b、7c・・・からなるメタルマスクを施した。メタルマスクは、ステンレス鋼 (SUS430) の 35 cm 角の薄板に、幅 200 μm の 32 本のラインが開口されたもので、これを CdTe 膜 4 の表面に当接させ、ガラス基板 1 側に当接させ金属板とメタルマスク側に載置した磁石により、挟んで固定してマスクした。

【0014】この状態で基板を加工チャンバー内に投入し、450 mm/分の速度で基板を加工チャンバー内に搬送した。加工チャンバー内では、チャンバーの上部に配置したノズルを基板の搬送方向と直交する方向に 20 mm/分で往復させ、ノズルから平均粒径 20 μm 程度の炭酸カルシウム (CaCO₃) をマスク部および開口部の CdTe 膜に向けて 200 g/分で噴射した。ノズルと基板の距離を 30 mm に設定し、図 2 (e) に示すように、35 cm 角の基板上の CdTe 膜 4 を幅 200 μm で 32 本のライン状に部分的に除去した。マスク開口部の CdTe 膜 4 が完全に除去されるまでの時間は、およそ 45 秒間であった。加工後、マスクと基板を密着させたままエアブローを行い、マスク表面に付着した砥粒を取り除き、加工チャンバーから搬出した。その後、磁石を取り外し、マスクを基板から離し、基板を再びエアブローして基板の加工部近傍に付着した砥粒を取り除いた。なお、この砥粒は、CdTe の粉塵、衝撃により破砕された砥粒等を分級器により取り除き、再利用できる。次いで、CdTe 膜 4a、4b、4c・・・上に、炭素粉末と樹脂の有機溶媒溶液からなる増粘剤とを練合して得られたカーボンペーストをスクリーン印刷法によ

6

り塗布し、乾燥後焼きつけることにより、図 2 (f) に示すカーボン電極層 5a、5b、5c・・・を形成した。この後、銀粉末、インジウム粉末および樹脂の有機溶媒溶液からなる増粘剤を練合して得られたペーストをスクリーン印刷法により、CdS 膜とカーボン電極層上に塗布し、乾燥、焼付けを行い、これを + 側電極と隣のセルの - 側電極とを電氣的に接続する接続電極 6a、6b、6c・・・とし、同一基板上で直列接続した CdS / CdTe 太陽電池を作製した。

【0015】《比較例 1》砥粒の噴射により CdTe 膜を除去するかわりに、メカニカルスクライブ法により、幅 200 μm のステンレス鋼製の板を 100 mm/秒の速度で CdTe 膜上を移動させ、実施例 1 と同様のパターンで CdTe 膜を除去した。それ以外は実施例 1 と同様の方法で太陽電池を作製した。

【0016】《比較例 2》砥粒の噴射により CdTe 膜を除去するかわりに、レーザスクライブ法により、YAG レーザの基本波 (波長 1064 nm)、平均出力 0.8 W、周波数 2 kHz、レーザと加工面との相対移動速度 80 mm、スクライブ幅 200 μm の条件で実施例 1 と同様のパターンで CdTe 膜を除去した。それ以外は実施例 1 と同様の方法で太陽電池を作製した。

【0017】前記各方法で作製した実施例 1 と比較例 1、2 の各太陽電池サブモジュールについて、AM1.5、100 mW/cm² の条件下で短絡電流密度、開放電圧、および直列抵抗が特に影響を及ぼすフィルファクタを測定した。その結果を表 1 に示す。

【0018】

【表 1】

	実施例 1	比較例 1	比較例 2
開放電圧 (V/セル)	0.81	0.80	0.67
短絡電流密度 (mA/cm ²)	24.3	23.4	21.0
フィルファクタ	0.69	0.68	0.44

【0019】表 1 より、実施例 1 の砥粒を噴射して CdTe 膜をパターンニングする方法による場合が、最も太陽電池の特性が高いことが分かる。メカニカルスクライブ法を用いた比較例 1 の場合は、実施例 1 と比較して短絡電流密度が低い。これは、CdTe 膜のスクライブ端面のバリの発生により、発電面積が小さくなったためである。さらに、比較例 1 の方法で多数の太陽電池サブモジュールを作製した場合、バリの部分でカーボン電極が透明導電膜と部分的に接触し、セルが短絡するため、歩留りが極端に低下した。また、レーザスクライブ法を用いた比較例 2 の場合は、フィルファクタが極端に低い。これは、レーザビームの照射により透明導電膜が熱的ダメージを受け、直列抵抗が増加したためである。また、実

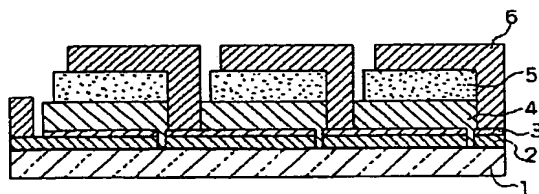
(5)

7

施例1による基板1枚当たりのCdTe膜のパターニングに要する加工時間は45秒間程度であったが、同パターンのメカニカルスクライブおよびレーザスクライブに要する加工時間は、それぞれ3分間および2分間であった。このときのメカニカルスクライブおよびレーザスクライブの加工速度は、それぞれ100mm/秒および80mm/秒で、ヘッド数はどちらも1本とした。ヘッド数を増やすことにより加工時間は短縮されるが、各ヘッドでの加工条件を均一にすることが困難であり、また装置コストも増加する。従って、砥粒を噴射してCdTe膜の一部を除去する本発明による製造方法は、他の手法と比較して加工速度が高く、低コストな製造方法としても有効である。

【0020】なお、実施例では、ガラス基板として硼硅酸ガラスを用いたが、アルミノ珪酸ガラス、ソーダ石灰ガラス、白板ガラス等他の透光性絶縁基板を用いた場合でも同様の効果が得られる。また、透明導電膜は、ITO以外に酸化錫等の他の膜を用いた場合でも同様の効果が得られる。また、実施例では、ジエチルジチオカルバミン酸カドミウムを用いた熱分解法でCdS膜を製膜したが、液相成長法、近接昇華法、蒸着法、スパッタ法など他の手法で製膜した場合にも、同様の効果が得られる。CdTe製膜に関しても、実施例では近接昇華法を用いたが、蒸着法、スパッタ法などの他の手法で製膜し

【図1】



- 1 ガラス基板
- 2 透明導電膜
- 3 CdS膜
- 4 CdTe膜
- 5 カーボン膜
- 6 銀・インジウム電極

8

た場合にも、同様の効果が得られる。また、実施例では、マスクとしてメタルマスクをCdTe膜表面に密着させる方法を取り、砥粒として炭酸カルシウムを用いたが、これらの方法に限定されることなく、先に発明の実施の形態の項で述べたような各種の方法を広く適用することにより同様の効果が得られる。

【0021】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、透明導電膜にダメージを与えずに、且つ高速にCdTe膜を選択的に除去できるために、高効率で低コストな太陽電池を作製することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の太陽電池の模式断面構造図である。

【図2】同太陽電池の作製過程の模式断面図である。

【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 透明導電膜
- 3 CdS膜
- 4 CdTe膜
- 5 カーボン膜
- 6 銀・インジウム電極
- 7 メタルマスク

【図2】

